

氧化硅基底负载 TiO₂ 薄膜的制备及其光催化应用研究

贺育敢 朱美英 龙 昊 杨俊佼*

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要:以钛酸丁酯为钛源,乙酰丙酮和冰醋酸为水解抑制剂,聚乙二醇为致孔剂,制备了一种稳定的 TiO₂ 水溶胶。采用浸渍提拉法将 TiO₂ 溶胶负载到活化的载玻片上,再经 180 °C 水热或 500 °C 煅烧得到 TiO₂ 薄膜催化剂。采用扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线晶体衍射(XRD)和 Raman 光谱等分析手段对样品进行了表征,结果表明:TiO₂ 薄膜是由粒径为 8 ~ 12 nm 的球形颗粒组成的多孔结构,其晶型为结晶度良好的锐钛矿。以甲基橙为光降解物,在紫外灯下测试薄膜的光催化性能,结果显示煅烧处理的 TiO₂ 薄膜催化剂的光催化活性优于水热处理,对低浓度甲基橙的降解效率达 90% 以上,并且多次重复使用后光催化活性基本保持不变。

关键词: TiO₂ 薄膜; 光催化; 溶胶-凝胶法

中图分类号: O643.3 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2017.06.006

引 言

TiO₂ 光催化剂由于具有性质稳定、价廉、无毒、无污染等优点而在光催化领域得到广泛应用,如光催化储能、光催化降解有机污染物以及光催化杀菌等等,特别是在光催化降解有机污染物方面的应用一直以来备受科研工作者关注^[1-2]。虽然 TiO₂ 光催化剂有诸多优点,但因其粉体回收利用率低、可见光响应差,致使其实际应用受到很大限制。因此,现有大量研究一直致力于改善和提高 TiO₂ 光催化剂的活性、能效和利用率。例如,通过金属离子(V⁵⁺、Fe³⁺、Bi³⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Co²⁺等)^[2-3]及非金属离子(F⁻、S²⁻、I⁻、N³⁻等)^[4-6]的掺杂、贵金属(Au、Ag、Pt等)表面沉积、半导体表面异质结(ZnO、WO₃、CdS、CdSe等)复合技术提高 TiO₂ 光催化剂的活性^[4,7];通过染料光敏化、表面杂化技术提高 TiO₂ 光催化剂的能效^[8];通过与玻璃、陶瓷、无纺布和钢片等基底结合提高 TiO₂ 光催化剂的使用率^[8-10]。Lin等^[2]以钠钙硅酸盐玻璃为基底,合成 Fe-Mn 共掺杂的 TiO₂ 溶胶,以旋转涂覆法制得厚度为 250 nm、粒径为 20 ~ 30 nm 的具有可见光响应的 TiO₂ 薄膜催

化剂。Chae 等^[11]以异丙醇钛、乙醇和水为原料制得粒径为 7 nm 的 TiO₂,并将其超声分散于乙醇后旋转涂覆于派来克斯玻璃,经煅烧制得 TiO₂ 薄膜催化剂。Cho 等^[12]以 FTO 导电玻璃为基底,经水热反应制得一种枝状纳米棒结构 TiO₂ 薄膜催化剂;该纳米棒的粒径很小,在催化有机物降解过程中能有效提高电荷的分离和运输速率,具有较高的催化活性;Jeon 等^[13]同样以 FTO 导电玻璃为基底,钛酸丁酯为钛源,结合聚(二甲基硅氧烷)接枝聚(氧乙炔丙烯酸甲酯)梳状共聚物(poly(dimethyl siloxane)-g-poly(oxyethylene methacrylate))制得一种介孔/大孔状 TiO₂/SiO₂ 薄膜,该孔状结构薄膜较致密的 TiO₂ 薄膜催化活性更高。

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 薄膜光催化剂,溶胶的稳定性十分关键,但往往由于其稳定性较差,致使与基底结合得不牢固,大大限制了光催化剂的应用。鉴于此,本文以钛酸丁酯为钛源,乙酰丙酮和冰醋酸为水解抑制剂,聚乙二醇(PEG)为致孔剂,合成了一种十分稳定的 TiO₂ 水溶胶,并通过浸渍提拉将溶胶负载于氧化硅基底成膜,而后经煅烧和水热处理制得 TiO₂ 薄膜催化剂;采用 X 射线晶体衍射(XRD)、Raman 光谱、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及原子力显微镜(AFM)等手段系统地表征了 TiO₂ 薄膜催化剂的基本物性,同时探究了 PEG 对 TiO₂ 薄膜孔结构的影响;最后,以甲基橙(MO)为目标降解物考察了 TiO₂ 薄膜催化剂光

收稿日期: 2017-03-27

第一作者: 男,1990 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yangj@ mail. buct. edu. cn

催化降解有机污染物的性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

钛酸丁酯,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;冰醋酸,过氧化氢(30%),分析纯,北京化工厂;PEG400,PEG1000,化学纯,西陇化工股份有限公司;乙酰丙酮,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;PEG2000,浓硫酸(95.0%~98.0%),甲基橙(MO),分析纯,北京益利精细化学品有限公司;二次去离子水,实验室自制。

1.2 TiO₂ 薄膜制备方法

1.2.1 载玻片的活化

将载玻片以2.5 cm×2.5 cm的尺寸分割,浸泡于洗涤液溶液中超声清洗30 min,再用去离子水洗净并于65℃干燥10 min;而后将载玻片竖直放置于盛有Piranha溶液($V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{SO}_4)=3:7$)的烧杯中,90℃保温2 h以活化载玻片表面的硅醇基,去离子水清洗3次后65℃干燥15 min备用。

1.2.2 TiO₂ 水溶胶的制备

在20.0 mmol的钛酸丁酯中逐滴加入20.0 mmol的乙酰丙酮,搅拌15 min使二者充分络合,所得溶液记为A;5.00 g PEG1000溶于40.0 mmol的醋酸溶液(0.4 mol/L),记为B;A在电磁搅拌下缓慢加入B,搅拌4 h后老化过夜便得到TiO₂水溶胶。

1.2.3 TiO₂ 薄膜的制备

通过浸渍提拉法将TiO₂溶胶涂覆于载玻片,室温放置至表面无溶胶悬挂后65℃干燥10 min,完成一次薄膜负载;以同样的方法多次涂膜,最后一次涂膜结束后100℃干燥2 h。随后,通过两种处理方式对薄膜晶化:(1)将负载溶胶的载玻片于500℃煅烧4 h,升温速率5℃/min,样品表示为C-500,根据锻炼温度的不同将样品依次标记为C-180,C-400,C-600;(2)将负载溶胶的载玻片以45°倾斜放入不锈钢的聚四氟乙烯反应釜,注入70.0 mL去离子水并加入3滴1.0 mol/L的H₂SO₄,180℃保温4 h,样品表示为H-180,根据处理温度的不同将样品依次标记为H-120,H-150,H-200。

1.3 TiO₂ 薄膜的表征

采用日本电子JEM-ARM 200F球差校正透射电子显微镜对形成薄膜的颗粒粒径以及晶格进行观察,工作电压200 kV。采用日本电子JEOL JSM-7800F超高分辨率热场发射扫描电子显微镜进行薄

膜形貌观察,工作电压10 kV,工作距离10 cm。采用德国布鲁克D8 Advance X射线衍射仪分析TiO₂晶体结构,测定条件:室温,Cu K α 射线,管电压40 kV,管电流40 mA,扫描速度10(°)/min。采用英国雷尼绍Renishaw in Via显微共聚焦拉曼光谱仪对TiO₂薄膜进行结构分析,激发波长514.5 nm,扫描次数2次。采用德国布鲁克Dimension FastScan原子力显微镜对薄膜进行粒径分析和粗糙度计算,扫描速率1.42 Hz。

1.4 光催化性能测试

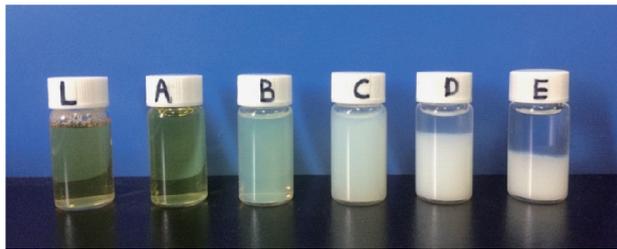
将所制备的TiO₂薄膜催化剂水平置于表面皿,加入一定浓度的MO溶液5.0 mL,于暗处静置30 min以达到吸脱附平衡,随后在相距10 cm的8W紫外灯照射下进行光催化降解实验。光照反应进行6.5 h,每1.5 h取样一次,采用日本岛津UV-3600紫外可见分光光度计测试MO浓度,并以公式 $\eta = (\rho_0 - \rho) / \rho_0$ 计算其降解率,其中 η 为MO的降解率, ρ_0 为MO起始质量浓度, ρ 为光催化反应 t 时刻时MO的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 水溶胶的稳定性

本文所制备的TiO₂水溶胶十分稳定,易于和氧化硅基底结合。在TiO₂水溶胶的制备过程中引入乙酰丙酮和冰醋酸共同作为水解抑制剂控制钛酸丁酯的水解和缩聚反应速率,进而控制溶胶的稳定性。钛酸丁酯在水解形成TiO₂水溶胶的初始阶段会首先形成一种Ti—O—Ti的网状结构,该网状结构表面暴露的钛离子部分与羟基结合,部分与乙酰丙酮整合,这种整合结构有效地抑制了钛离子的缩聚反应,维持了溶胶的稳定;再者,作为解胶剂的冰醋酸能通过调节体系的pH来控制钛溶胶的缩聚反应,从而维持溶胶稳定^[11]。实验结果也表明所制备的TiO₂溶胶室温放置一年无沉淀生成,经120℃水热反应4 h仍保持澄清透明,达180℃时才有明显的沉淀产生(图1)。由此可见,所制备的TiO₂水溶胶极其稳定。

由溶胶-凝胶法制备的TiO₂水溶胶中含有大量的钛羟基(Ti—OH),经过Piranha溶液($V(\text{H}_2\text{O}_2):V(\text{H}_2\text{SO}_4)=3:7$)活化的载玻片表面暴露大量的硅醇基(Si—OH),二者经煅烧或水热处理后脱水缩合而形成Si—O—Ti共价键,致使TiO₂颗粒与氧化硅基底牢固结合以形成负载性良好的薄膜催化剂。



L—TiO₂ 溶胶,合成于 2016 年 4 月; A ~ E 依次为 TiO₂ 溶胶未水热以及 120 °C、150 °C、180 °C 和 200 °C 水热反应 4 h 常温放置一年后的产物。

图 1 TiO₂ 水溶胶光学图片

Fig. 1 Photographs of the as-prepared TiO₂ hydrosol

2.2 TiO₂ 薄膜的晶体结构

图 2 是不同水热温度条件下制备的 TiO₂ 薄膜的 XRD 图。可以看出,薄膜在 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.8^\circ, 62.5^\circ, 68.8^\circ, 70.1^\circ$ 和 75.0° 均有吸收,与锐钛矿相 TiO₂ 的 JCPDS NO. 21-1272 保持一致,可知水热法制备的 TiO₂ 薄膜为锐钛矿型。未经水热晶化的 TiO₂ 薄膜于 $2\theta = 25.3^\circ$ 出现一个宽的微弱吸收峰,表明所制备的 TiO₂ 水溶胶有一定程度的晶化。当水热温度由 120 °C 上升至 200 °C 时,(101) 吸收峰的半峰宽有微弱的窄化,由 Debye-Scherrer 公式可知,此时组成薄膜的 TiO₂ 颗粒粒径略有增大;同时,在水热温度上升到 180 °C 时, $2\theta = 55.0^\circ$ 的 (211) 吸收峰变得尖锐,这可能是由于水热温度升高,TiO₂ 晶体沿(211)方向择优生长所致。

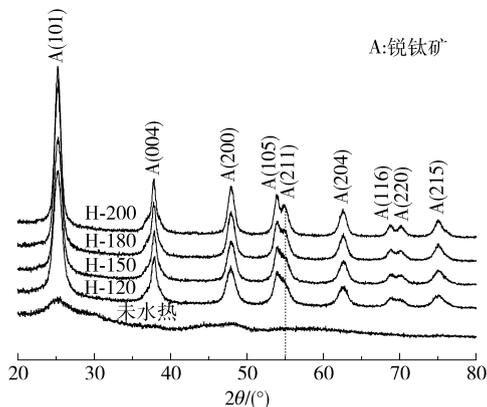


图 2 不同水热温度 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the TiO₂ films prepared at different hydrothermal temperatures

图 3 是不同煅烧温度条件下 TiO₂ 薄膜的 XRD 图。可以看出,400 ~ 500 °C 煅烧温度区间内 TiO₂ 薄膜结晶良好,呈锐钛矿相;而当煅烧温度达到 600 °C 时,已开始有金红石相出现^[14]。因此,选择 500 °C 作为制备 TiO₂ 薄膜催化剂的煅烧温度。

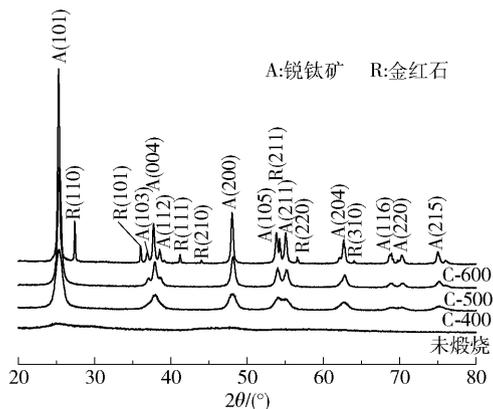


图 3 不同煅烧温度 TiO₂ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the TiO₂ films prepared at different annealing temperatures

图 4 为 TiO₂ 薄膜的拉曼光谱图。锐钛矿 TiO₂ 属于四方晶系,空间群为 I41/amd (D19/4 h),单个晶包包含两个 TiO₂ 分子,拉曼振动模式为 A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g。144 cm⁻¹ (E_g) 处吸收为 O—Ti—O 的变角振动峰,强度最大;此外,还有 198 cm⁻¹ (E_g)、398 cm⁻¹ (B_{1g})、515 cm⁻¹ (A_{1g})、640 cm⁻¹ (E_g) 4 处吸收峰;519 cm⁻¹ (B_{1g}) 处吸收峰因与 515 cm⁻¹ (A_{1g}) 相距较近,难以分辨^[14]。水热晶化的 TiO₂ 薄膜由于醋酸等有机物的作用,使得 144.6 cm⁻¹ (E_g) 处吸收峰蓝移至 148.2 cm⁻¹ (E_g)。而对于煅烧处理而言,随着煅烧温度的升高,拉曼吸收强度增加,晶型变好,这与 XRD 测试结果一致。

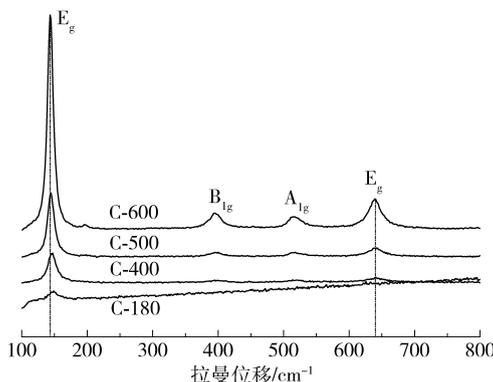


图 4 TiO₂ 薄膜拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of TiO₂ films

2.3 TiO₂ 薄膜的形貌特征

2.3.1 SEM 分析结果

通过 SEM 对所制备的 TiO₂ 薄膜催化剂形貌进行了系统的观察。图 5 为添加不同分子量 PEG 的 TiO₂ 薄膜经过水热和煅烧晶化后的 SEM 图。由图可知,水热处理的 TiO₂ 薄膜在没有添加 PEG 时由

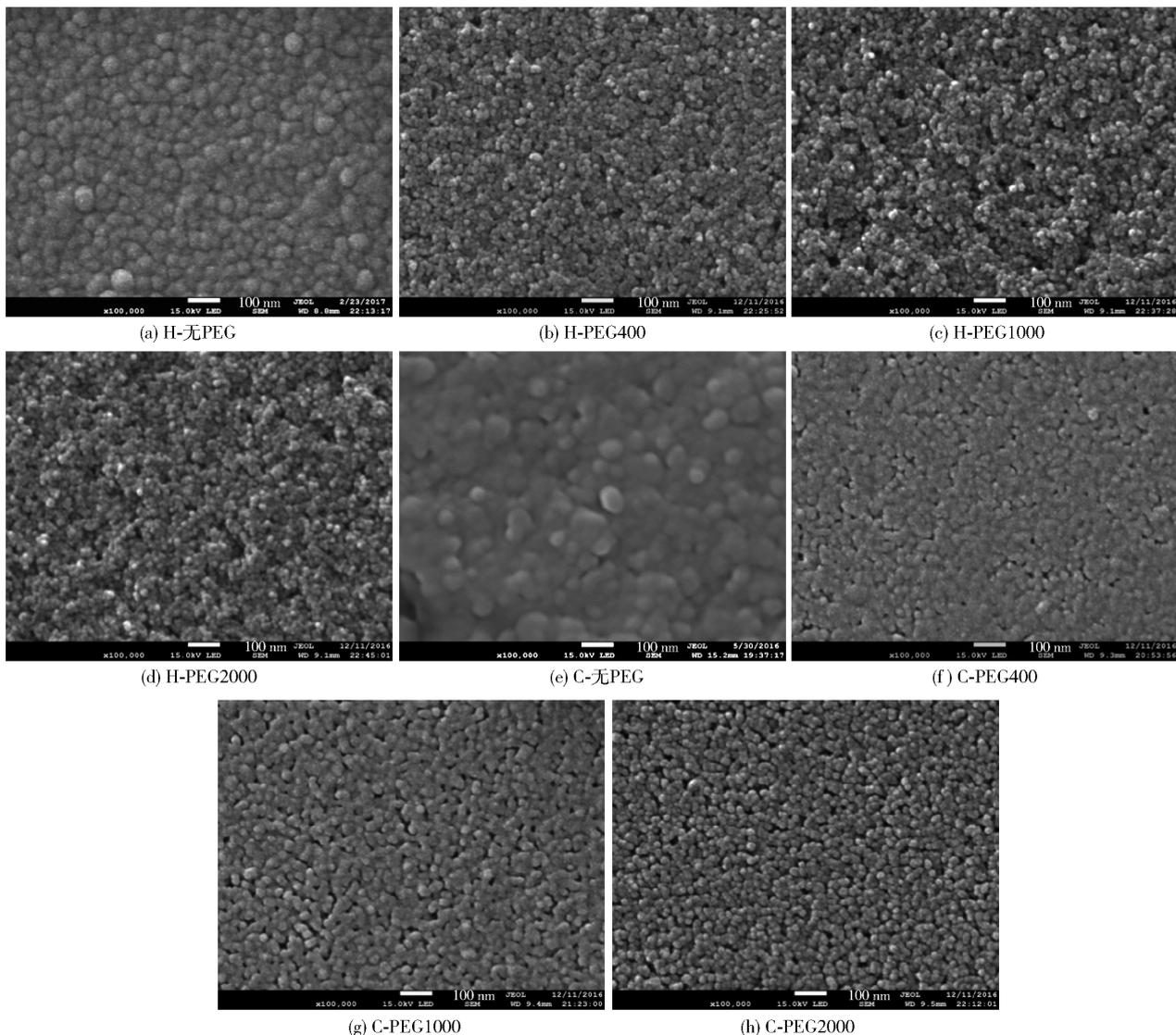


图 5 添加不同分子量 PEG 的 TiO₂ 薄膜经过水热和煅烧处理的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of TiO₂ films prepared using different molecular weight PEG porogens by either a hydrothermal or calcination process

纳米粒子紧密排列堆积而成,没有孔结构出现;而有 PEG 添加时则形成一定的孔隙,组成薄膜的颗粒粒径也较小;不同分子量 PEG 的加入对孔径大小变化的影响并不显著。同样,从添加不同分子量 PEG 的 TiO₂ 薄膜煅烧后的 SEM 图可以看出,有 PEG 添加的 TiO₂ 薄膜煅烧后出现明显的孔结构,而无 PEG 添加的薄膜则排列致密,颗粒粒径较大。煅烧处理过程中,溶胶中的有机成分高温灰化,因此形成的孔隙结构较水热处理更加显著,且随着 PEG 分子量的增大孔径逐渐增大。同时,考察了 PEG1000 不同的添加量对薄膜孔结构的影响。由图 6(a) ~ (d) 可知,PEG 添加量为 2.00 g、5.00 g、7.00 g 的 TiO₂ 薄膜孔隙区别不大,而当添加量增至 10.00 g 时,薄膜的

孔隙增加,颗粒粒径变大;如若继续增大 PEG 添加量则膜结构会坍塌,不利于 TiO₂ 成膜。PEG 的存在对 TiO₂ 溶胶成膜主要有两个好处:一是能增加溶胶的黏度使薄膜和基底结合更牢固;二是煅烧处理后形成的多孔结构能有效增加薄膜的比表面积,从而暴露更多催化位点,促进催化反应的进行。

2.3.2 TEM 分析结果

图 6(e) 和 (f) 是 500 °C 煅烧处理后 TiO₂ 薄膜的 TEM 表征结果。结果显示,组成薄膜的 TiO₂ 颗粒的晶格相很清晰,测得晶面间距为 0.35 nm,表明所制备的 TiO₂ 薄膜结晶度良好且以锐钛矿的 {101} 晶面暴露较多,图 6(f) 左上角插图是其相应的傅里叶变换相图,同样证实了 {101} 晶面的暴露。通过对

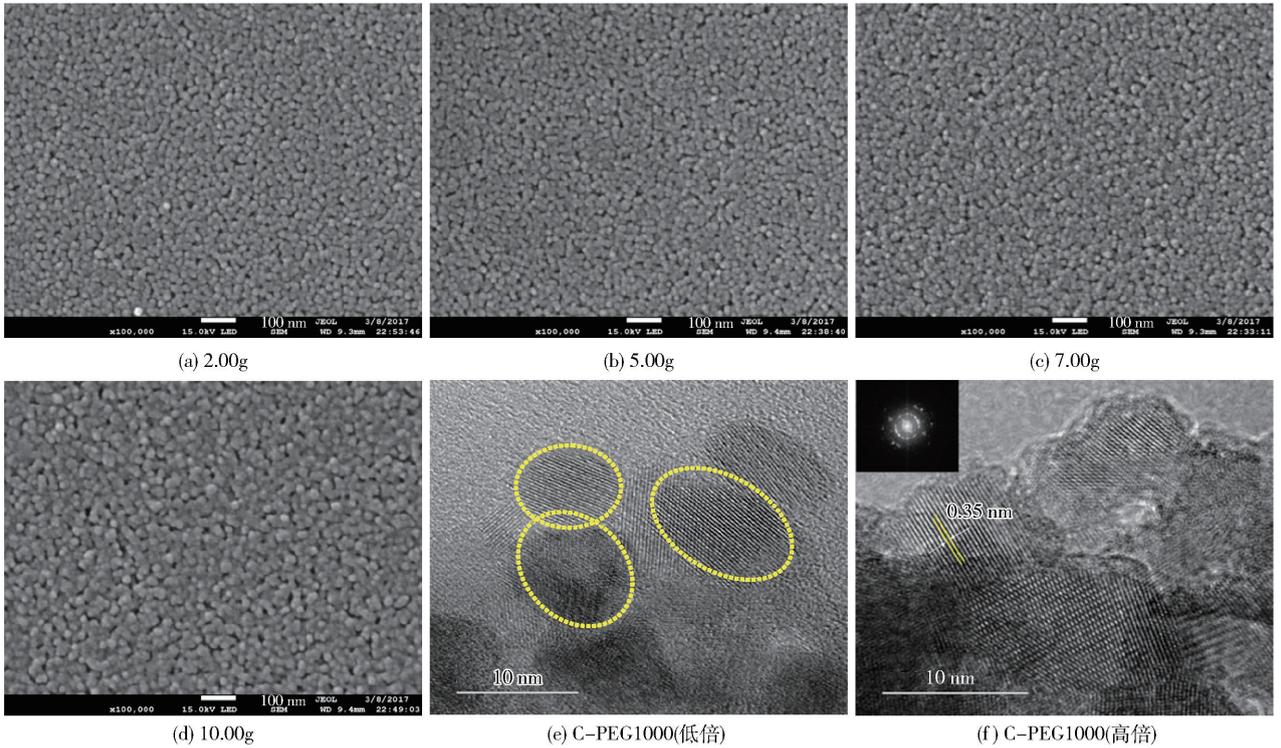


图 6 不同 PEG1000 添加量的 TiO₂ 薄膜煅烧处理后的 SEM 及 HRTEM 图

Fig. 6 SEM and HRTEM images of TiO₂ films prepared by calcination using different amounts of PEG1000

TEM 图统计分析,可知组成薄膜的颗粒大体呈球形和椭球形,粒径在 8 ~ 12 nm 之间,大小均一。

2.3.3 AFM 分析结果

采用原子力显微镜对 TiO₂ 薄膜的表面形貌作进一步的分析。首先,对 PEG1000 添加量为 5.00 g,涂膜次数为 2 次、5 次、10 次和 15 次的 TiO₂ 薄膜经 500 °C 煅烧处理后的表面粗糙度进行表征,如表 1 所示。结果显示,随涂膜次数的增加,算术平均粗糙度 R_a 和均方根粗糙度 R_q 值均逐渐下降,表明 TiO₂ 薄膜的表面粗糙度呈微弱的下降。这可能是由于相邻膜层之间球形颗粒紧密堆积,填充了每层膜间的孔隙,使薄膜表面变得平整,粗糙度下降。但随涂膜次数的增加,膜层积厚,在晶化处理中薄膜易发生龟裂,造成脱落,因此涂膜次数不宜过多。对水热和煅烧处理的 TiO₂ 薄膜的表面进行 AFM 形貌观察。由图 7 可知,水热处理的 TiO₂ 薄膜表面起伏较大,而煅烧处理的 TiO₂ 薄膜表面则相对平整;添加不同分子量 PEG 的 TiO₂ 薄膜 500 °C 煅烧处理后也是随 PEG 分子量的增加孔径变大。这些结果均与 SEM 测试结果相符。采用 AFM 对组成薄膜的颗粒粒径进行考察(图 7(f)),结果表明组成薄膜的 TiO₂ 颗粒粒径在 6 ~ 12 nm,该分析结果与 TEM 基本一致。

表 1 不同负载次数 TiO₂ 薄膜的粗糙度

Table 1 Surface roughness of TiO₂ films with different coating times

涂覆次数	R_a/nm	R_q/nm
2	1.17	1.48
5	1.01	1.26
10	0.77	0.98
15	0.68	0.87

2.4 光催化效果

以 MO 为目标降解物,在紫外灯照射下考察 TiO₂ 薄膜光催化剂降解有机物的性能。分别从薄膜的晶化方式、PEG 的分子量和添加量、溶胶负载次数以及 MO 的初始浓度等几方面对 TiO₂ 薄膜光催化剂的光催化性能进行评价。首先,对薄膜的负载量进行考察。由于 TiO₂ 薄膜的负载量很少,称量误差较大,因此采用减量法计算 TiO₂ 溶胶负载量,再进一步计算 TiO₂ 薄膜负载量,计算公式为 $\omega = f\omega_0$,其中 ω 为煅烧后 TiO₂ 薄膜负载量, f 为 TiO₂ 溶胶固含量,在此为 1.35%, ω_0 为煅烧前 TiO₂ 溶胶平均负载量。减量法计算过程如表 2 所示,则本文催化实验中长宽为 2.5 cm × 2.5 cm 的载玻片涂膜 5 次催化剂负载量 $\omega = 0.0149 \text{ g/cm}^2 \times 1.35\% \times (2.5)^2 \text{ cm}^2 \times 2 =$

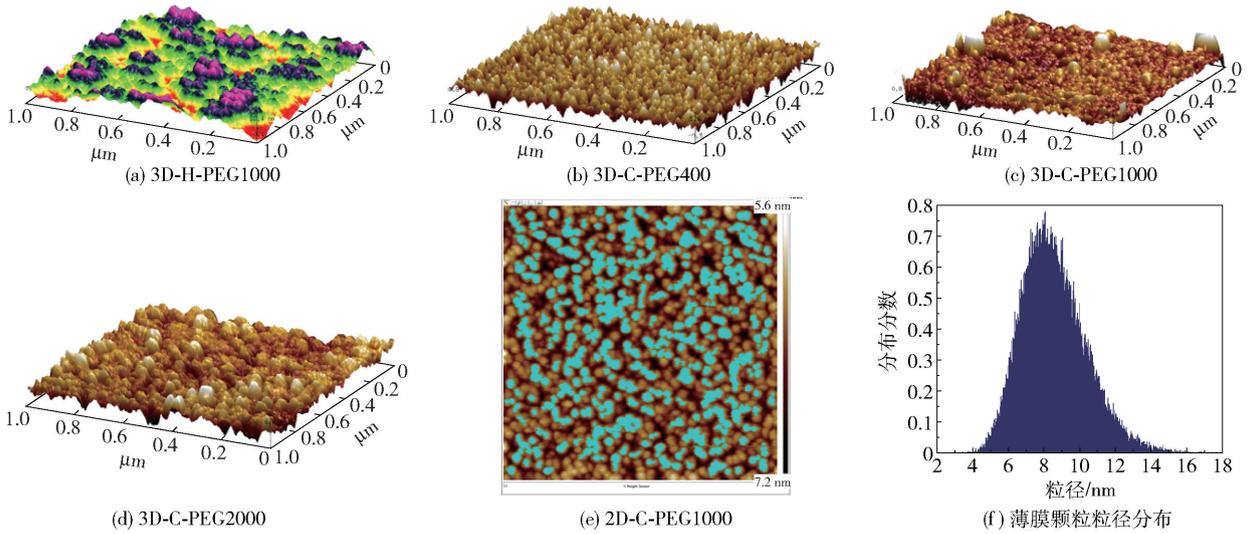


图7 水热和煅烧处理的TiO₂薄膜的3D-AFM图、粒径分布2D-AFM图和直方图

Fig. 7 3D/2D-AFM images of TiO₂ films prepared by a hydrothermal process or annealing, and the particle size distribution

表2 煅烧前TiO₂溶胶负载量

Table 2 Amounts of TiO₂ hydrosol coating before calcination

<i>N</i>	<i>m</i> ₀ /g	<i>m</i> ₁ /g	$\Delta m/g$	$\Omega/g \cdot cm^{-2}$	$\omega_0/g \cdot cm^{-2}$
15	53.0362	52.5027	0.5355	0.0428	
20	52.4902	51.7753	0.7149	0.0594	0.0149
35	54.2932	53.0509	1.2423	0.0994	

N 为涂膜次数; *m*₀ 为涂膜前溶胶质量; *m*₁ 为涂膜后溶胶质量; Δm 为 *m*₀ 和 *m*₁ 之差; Ω 为单位面积溶胶负载量; ω_0 为涂膜 5 次平均负载量。

2.5 mg。据文献报道 TiO₂ 催化甲基橙降解符合一级动力学过程^[13], 则有不同晶化条件下的速率常数 *k* 为 0.366 h⁻¹ (500 °C) > 0.270 h⁻¹ (180 °C) > 0.218 h⁻¹ (400 °C) > 0.137 h⁻¹ (600 °C) > 0.087 h⁻¹ (未处理)。

结合图 8(a) 可以看出, 500 °C 煅烧处理的 TiO₂

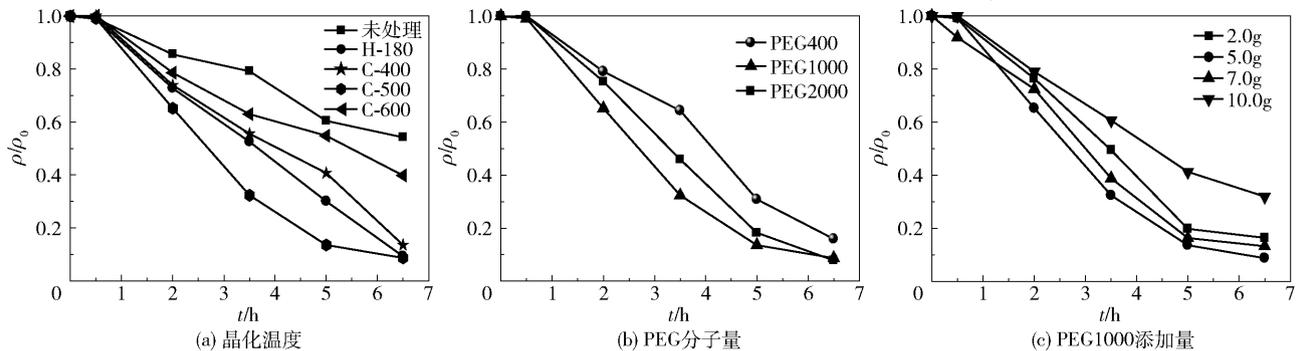


图8 紫外灯照射下不同TiO₂薄膜光催化降解MO

Fig. 8 Photocatalysis degradation profiles of MO as a function of time under UV light irradiation

薄膜催化剂的催化效果最好, 其次为 180 °C 水热处理的样品; 400 °C 时, TiO₂ 结晶度尚未达到最优, 催化性能稍差, 600 °C 由于已开始有金红石相出现, 因此其催化效果较差; 未经处理的 TiO₂ 薄膜光催化剂仍有一定的催化降解 MO 的能力。此结果进一步证实所制备的 TiO₂ 溶胶有一定的结晶度, 是具有光催化活性的锐钛矿型结构。由图 8(b)、(c) 可以看出, 添加 PEG400 的 TiO₂ 薄膜光催化剂光照 6h 降解率达 84%, 添加 PEG1000 和 PEG2000 的 TiO₂ 薄膜光催化剂降解率差别不大, 分别可以达到 91% 和 92%。这是由于添加 PEG1000 和 PEG2000 的 TiO₂ 薄膜孔隙增多, 比表面积增大, 催化剂和 MO 分子接触更充分, 所以降解率更高一些。PEG1000 的添加量为 5.00 g 时催化效果最优; 添加量为 2.00 g 时孔隙结构不充分, 降解率不高; 而当添加量增至 10.00 g 时, 溶胶变黏稠, 导致单位体积 TiO₂ 固含量下降, 降解率随之下降。由图 9(a) 可知随溶胶负载次数的

增多,MO 的降解率依次增大;当 MO 分子在 TiO₂ 薄膜光催化剂表面达到吸附平衡后,负载 15 次的 TiO₂ 薄膜光催化剂对 MO 的吸附率是负载 2 次的 14.3 倍。可见,增大涂膜次数有利于提高 TiO₂ 薄膜光催化剂的催化性能,但膜层过厚会影响光的透过率从而不利于催化反应的进行^[9]。同时,考察了 TiO₂ 薄膜光催化剂对不同初始质量浓度 MO 的降解效果(图 9(b))。结果表明 2.0 mg/L 的 MO 催化 6 h 几乎完全降解,而 15.0 mg/L 时则只有 26%。可见,

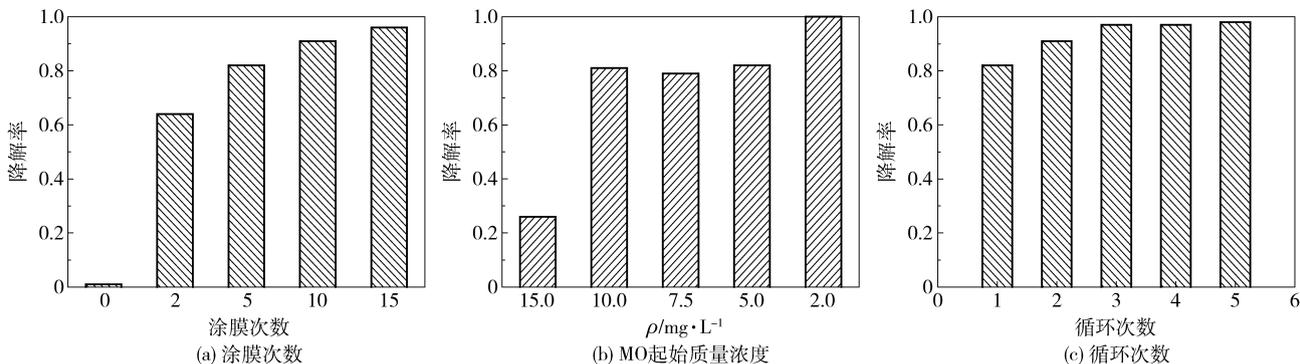
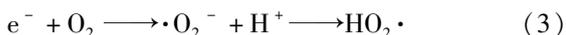
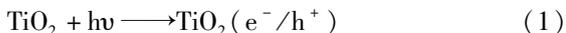


图 9 TiO₂ 薄膜催化剂催化降解 MO 的性能

Fig. 9 Photocatalytic activity of TiO₂ films in the degradation of MO

2.5 光催化机理分析

光催化反应是一个复杂的物理化学过程,主要包括光生电子和空穴对的产生、分离、再复合及表面捕获等步骤^[8]。在光驱动 MO 降解过程中,TiO₂ 薄膜催化剂和 MO 可能按照以下机理发生反应^[9]。



Q 为有机小分子

如图 10 所示,起初,TiO₂ 薄膜催化剂在紫外光的照射下产生光生电子和空穴对,光生电子与溶液中的溶解氧作用产生超氧负离子自由基,经过一系列复杂的反应后生成羟基自由基;空穴则和水分子直接作用生成羟基自由基;最终,MO 被羟基自由基氧化分解为小分子有机物、水和二氧化碳。

3 结论

(1) 以乙酰丙酮和冰醋酸共同作为水解抑制剂,钛酸丁酯为钛源,PEG 为致孔剂,通过简单的溶

TiO₂ 薄膜对低浓度的 MO 具有更好的降解效果。图 9(c) 的催化稳定性实验结果表明,涂膜 5 次的 TiO₂ 薄膜光催化剂循环使用 5 次对 MO 的降解率可达到 98%,这一结果要优于王丽等^[10] 制备的 TiO₂ 薄膜光催化剂(使用 5 次后降解率由 77% 降至 54%)。有趣的是前两次催化的降解率较后 3 次低,这是由于 PEG 在煅烧后有硫酸盐残留,堵塞了薄膜的孔隙,两次催化后硫酸盐溶解,孔隙疏通,催化效率提升。

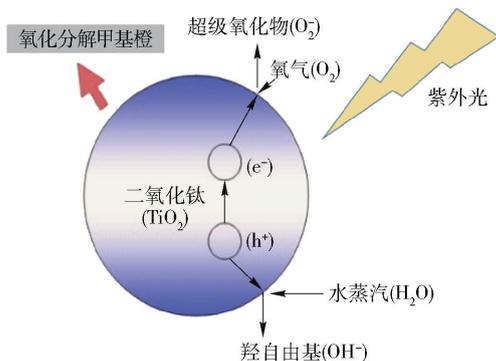


图 10 光催化降解 MO 原理

Fig. 10 Principle of the photocatalytic degradation of MO

胶-凝胶法可制备出一种异常稳定的 TiO₂ 水溶胶,常温放置一年无明显变化,便于大规模涂膜应用。

(2) 所制备的 TiO₂ 薄膜催化剂呈结晶良好的锐钛矿相,是由 8 ~ 12 nm 的球形颗粒组成的多孔结构,PEG 的引入有助于孔结构的形成。

(3) TiO₂ 薄膜催化剂经 500 °C 煅烧后的催化性能优于经 180 °C 水热处理,一定浓度、一定分子量 PEG 的添加能有效提升 TiO₂ 薄膜催化剂的催化效果。此催化剂对低浓度有机污染物有很好的催化效果,多次循环使用后对 MO 的降解率仍可达到 98%。

参考文献:

- [1] Leshuk T, Parviz R, Everett P, et al. Photocatalytic activity of hydrogenated TiO₂ [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5: 1892–1895.
- [2] Lin M Z, Chen H, Chen W F, et al. Effect of single-cation doping and codoping with Mn and Fe on the photocatalytic performance of TiO₂ thin films [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 21500–21511.
- [3] Zhang X M, Ji G B, Liu W, et al. A novel Co/TiO₂ nanocomposite derived from a metal-organic framework: synthesis and efficient microwave absorption [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 1860–1870.
- [4] Zhang J Y, Xiao G C, Xiao F X, et al. Revisiting one-dimensional TiO₂ based hybrid heterostructures for heterogeneous photocatalysis: a critical review [J]. Materials Chemistry Frontiers, 2017, 1: 231–250.
- [5] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photo-catalysis: mechanisms and materials [J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 9919–9986.
- [6] Devi G L, Kavitha R. Review on modified N-TiO₂ for green energy application under UV/visible light: selected results and reaction mechanism [J]. RSC Advances, 2014, 4: 28265–28299.
- [7] Wenderich K, Mul G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review [J]. Chemicals Reviews, 2016, 116: 14587–14619.
- [8] 朱永法, 姚文清, 宗瑞隆. 光催化: 环境净化与绿色能源应用探索 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014. Zhu Y F, Yao W Q, Zong R L. Photocatalysis: application on environmental purification and green energy [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014. (in Chinese)
- [9] Sadhu S, Gupta P, Poddar P. Physical mechanism behind enhanced photoelectrochemical and photocatalytic properties of superhydrophilic assemblies of 3D-TiO₂ microspheres with arrays of oriented, single-crystalline TiO₂ nanowires as building blocks deposited on fluorine-doped tin oxide [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 11202–11211.
- [10] 王丽, 李亚萍, 贾冬梅, 等. 二氧化钛固定化负载及其光催化性能 [J]. 环境工程学报, 2015, 9(6): 2807–2810. Wang L, Li Y P, Jia D M, et al. Fixed load and photocatalytic performance of titanium dioxide [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(6): 2807–2810. (in Chinese)
- [11] Chae S Y, Park M K, Lee S K, et al. Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 3326–3331.
- [12] Cho I S, Chen Z B, Forman A J, et al. Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production [J]. Nano Letters, 2011, 11: 4978–4984.
- [13] Jeon H, Lee C S, Patel R, et al. Well-organized meso-macroporous TiO₂/SiO₂ film derived from amphiphilic rubbery comb copolymer [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 7767–7775.
- [14] 吴健春, 任亚平, 王斌. 利用拉曼光谱定量分析金红石型二氧化钛 [J]. 分析实验室, 2012, 31(12): 100–103. Wu J C, Ren Y P, Wang B. Quantitative analysis of the content of rutile TiO₂ by Raman spectrum [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2012, 31(12): 100–103. (in Chinese)

Fabrication of TiO₂ films coated on a SiO₂ substrate and their application in photocatalysis

HE YuGan ZHU MeiYing LONG Hao YANG JunJiao*

(Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A very stable TiO₂ hydrosol has been prepared via a facile sol-gel process using titanium butoxide and polyethylene glycol (PEG) as a precursor and porogen respectively in the presence of acetylacetone and acetic acid. The TiO₂ hydrosol was coated on a SiO₂ substrate by a dip-coating method. Highly homogenous and transparent TiO₂ films were fabricated by either a hydrothermal process at 180 °C or by calcination in the air at 500 °C. The films were characterized by XRD, Raman spectroscopy, SEM, TEM and AFM. The results showed that TiO₂ films were the anatase phase, firmly coated on the SiO₂ substrate, and mainly made up of nanoparticles with size in the range 8 ~ 12 nm. The photocatalytic degradation of methyl orange (MO) in aqueous solution was carried out in order to evaluate the photocatalytic activity of the films. The results showed that the photocatalytic performance of TiO₂ films prepared by annealing was better than those prepared by a hydrothermal process. The degradation ratio of MO under UV light irradiation reached 90% and did not change significantly when the catalyst was reused several times.

Key words: TiO₂ film; photocatalysis; sol-gel method

(责任编辑:吴万玲)